

# Controlling Nanostructures of Noble Metal Thin Films by Thermal Nanoimprint Lithography

著者	永瀬 康一
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4616号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61722">http://hdl.handle.net/10097/61722</a>

	なが	せ	こう	いち
氏 名	永	瀬	康	一
授 与 学 位	博士 (工学)			
学 位 授 与 年 月 日	平成24年3月27日			
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第4条第1項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻			
学 位 論 文 題 目	Controlling Nanostructures of Noble Metal Thin Films by Thermal Nanoimprint Lithography (熱ナノインプリントリソグラフィによる貴金属薄膜のナノ構造制御)			
指 導 教 員	東北大学教授 中川 勝			
論 文 審 査 委 員	主査	東北大学教授	中川 勝	東北大学教授 宮下 徳治
		東北大学教授	本間 格	

## 論文内容要旨

### [第1章 緒言]

熱ナノインプリントリソグラフィ(TNIL)は低コスト、高スループットで熱可塑性高分子レジスト薄膜をマイクロ/ナノサイズで凹凸成型を行える技術として、近年注目されている。次いで、貴金属の真空スパッタリング法により、正確なサイズを有する貴金属パターンが得られ、透明導電膜、ワイヤーグリッド偏光子、メタマテリアルなどへ応用が期待されている。真空プロセスは高真空を要し、生産性に限りがある。一方、簡便なウェットプロセスは大面積化やコスト低減化に有望である。

デバイスの高信頼性の動作には、正確にサイズ制御された貴金属パターンを作製することが重要である。著者は、ウェット系での貴金属薄膜の加工において、高分子レジスト材料の物性の違いが、貴金属パターンのサイズ正確性に及ぼす影響を研究したいと考えた。高分子レジストの機能として、1. 成型構造体の形状維持のためガラス転移温度( $T_g$ )が室温よりも高いこと、2. 溶液中での膨潤によるサイズずれを抑制するため吸水率が低いこと、3. 残膜除去時に処理する  $O_2$  ドライエッチングに対して、耐性があること、4. 分子量( $M_w$ )が制御できることが求められる。TNIL での各種金属のウェット加工用高分子レジストは、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)が主として用いられている。他の熱可塑性高分子として、PMMA よりもドライエッチング耐性が高く、吸水率が低いポリスチレン(PS)を候補として、本研究では選択した。

本研究では、TNIL により成型された PMMA と PS の両薄膜のウェットエッチングおよび電解めっき用レジストとしての機能を詳細に検討した。特に、ウェットエッチングや電解めっきにより得られる貴金属パターンの面内と面外のサイズ制御性を議論した。一つの応用として、パターン化貴金属薄膜の透明導電膜としての応用可能性について論じた。

## [第2章 金ナノ粒子インクから形成される金薄膜]

本章では、簡便な手法で被加工対象となる貴金属薄膜を作製することを考え、基板上への金ナノ粒子を含むインクの塗布とアニール処理の手法による金薄膜の形成を検討した。図1に(a)未処理のガラス基板と(b)3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS)で処理したガラス基板上に 15 wt% デカンチオールで保護された金ナノ粒子

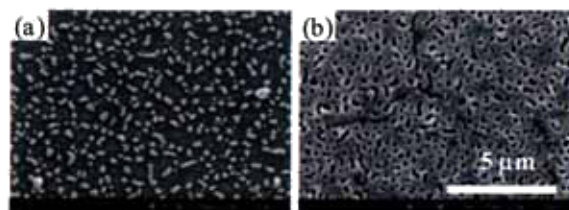


Fig. 1 SEM images of Au thin films prepared by spincoating 15 wt% C10-Au-NPs ink on (a) unmodified and (b) MPS-modified silica substrates.

(C10-Au-NPs)を含む $\alpha$ -ターピネオールをスピン塗布後に、アニール処理し、形成させた金薄膜のSEM像を示す。未処理基板では、金ナノドットが形成され、MPS処理基板では、ホール構造体が形成された。これは、MPS処理基板上的チオール基と金ナノ粒子とのAu-S相互作用により、脱めれが抑制されたことによると考えられた。本手法では、均質で、欠陥のない数十nmの金薄膜を得ることが困難であった。貴金属のナノ構造制御を目指すため、次章より真空スパッタにより形成された緻密で平滑な貴金属薄膜を用いることにした。

## [第3章 ウエットエッチングを含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィにより制御されたサイドエッチング]

界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィ(R-TNIL)は、貴金属基板上に光反応性単分子膜を形成させ、光グラフト反応によりレジスト・金属界面を化学的に結合させ、レジストの $T_g$ 以上で生じる脱めれを抑制できる。本章では、R-TNILにより成型されたPMMAとPS薄膜のウエットエッチングに対するレジスト機能を検討した。PMMAとPSは $M_w=35\text{ kg mol}^{-1}$ のものを用いた。金基板上に膜厚 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ のスピン塗布膜を形成させた。図2に成型した(a)35k-PMMAおよび(b)35k-PSをマスクに用いてウエットエッチングで得られた金

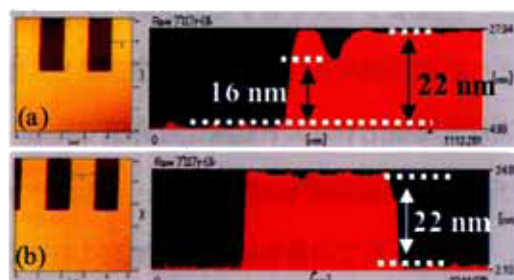


Fig. 2 AFM images of  $1\text{ }\mu\text{m}$  line-and-space Au patterns obtained after wet etching and subsequent resist removal, with results for (a) PMMA and (b) PS.

薄膜のAFM像を示す。PMMAの場合では、PMMA被覆領域においてもエッチングが起こり、金ライン上に欠陥が生じた(図2a)。一方、PSの場合では、マスク部でのエッチングは抑制された(図2b)。PMMAはPSよりも $\text{O}_2$ ドライエッチング耐性が低いため、UV/ $\text{O}_3$ による残膜除去時に、PMMAの酸化及び解重合が起り、エッチャントが内部に侵入しやすくなったと考えられた。一方、PSではサイドエッチングにより、金薄膜の厚さを変えることなく、金の初期線幅サイズを $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $0.15\text{ }\mu\text{m}$ まで制御できることがわかった。



#### [第 4 章 電解めっきを含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィによる貴金属パターンのアスペクト比制御]

本章では、TNIL で成型した PMMA と PS 薄膜の電解金めっきに対するレジスト機能を検討した。金基板上に膜厚  $0.15\text{ }\mu\text{m}$  のスピン塗布膜を形成させ、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、10 分間アニール処理を行った。図 3 に成型された(a)35k-PMMA および(b)35k-PS をマスクに用いて電解めっきにより得られた金薄膜の SEM 像を示す。PMMA より PS の場合の方が、電解めっき構造体の面内方向でのサイズずれが小さく、サイズ信頼性に優れていた。残膜除去時の PMMA の低いドライエッチング耐性に基づくと考えられた。レジスト成型パターン領域外では、脱ぬれ由来の欠陥が生じ、その領域からの金析出が見られた。これは、金と PS との間での低い密着性に由来すると考えられた。界面に光反応性単分子膜を用いることで、異常析出を抑制できた。金基板上の単分子膜の光グラフト反応により、PS は共有結合的に固定化され、その結果、マスク領域での金析出を抑制したと考えられた(図 4)。次いで、PS の分子量とマスク部での金析出の関係を明らかにするため、 $M_w=2, 11, 106\text{ kg mol}^{-1}$ を示す 3 種類の単峰性 PS をレジスト層に用いた。2k-PS と 106k-PS の場合では、レジスト被覆領域からも微量な金析出が見られたが、11k-PS の場合では、金析出を抑制できることがわかった。2k-PS は  $T_g$  が  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  程度と低く、分子運動が活発なため、めっき液が侵入したのであろう。106k-PS ( $T_g=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ )は 11k-PS ( $T_g=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ )よりも  $T_g$  が高く、分子の運動性が低いため、アニール処理により、溶媒等が存在した内部欠陥を埋められないため、めっき液が侵入して、金析出が起こると推察した。金めっき構造体のアスペクト比は析出時間を変化させることで、容易に制御可能であり、線幅  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  サイズでアスペクト比 1.1 の構造体を得られた。以上より、電解めっきを含む R-TNIL により、アスペクト比の制御が可能な線幅  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  サイズ以上の金めっき構造体を得られることがわかった。

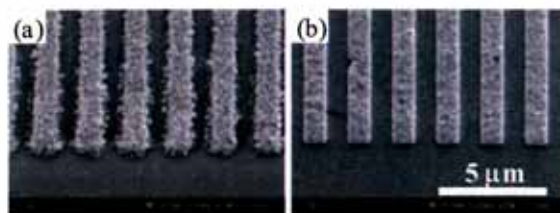


Fig. 3 SEM images of  $1\text{ }\mu\text{m}$  line-and-space Au patterns after electrodeposition and subsequent resist removal, with results for (a) 35k-PMMA and (b) 35k-PS.

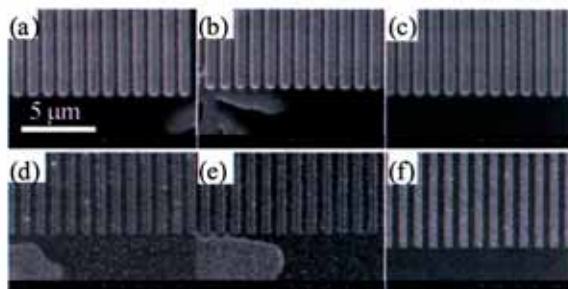


Fig. 4 SEM images of 35k-PS thin films (a-c) transformed by TNIL, and Au lines (d-f) fabricated by electrodeposition with a template of transformed PS. Three kind of Au substrates were used: (a, d) bare Au substrate, (b, e) an unexposed monolayer-modified Au substrate, and (c, f) a UV-exposed monolayer-modified Au substrate.

#### [第 5 章 界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィにより作製された透明導電膜]

本章では、R-TNIL とウエットエッチングにより、網目状貴金属パターンを形成し、透明導電膜としての応用を目指した。使用するモールドでは開口領域を稼ぐため、凸領域サイズは凹領域よりも大きくする必要がある。この場合、モールドの加熱押付時に凸領域から凹領域へのレジストの移動が制限され、残膜が不均一になる現象を反射型分光膜厚計により明らかにした。より簡便に残膜を検査するために、蛍光色素を含有した PS を用いて、残

膜の状態を蛍光顕微鏡にて観察する方法を採用し、検討を進めた。

R-TNIL とウエットエッチングにより、線幅  $5\text{ }\mu\text{m}$ 、周期  $100\text{ }\mu\text{m}$  の銀メッシュを有する  $30\text{ mm}$  角ポリ(エチレン ナフタレート)(PEN)基板を作製できた。銀メッシュの可視光透過率はPEN に対し  $87\%$  を示し、面内周期と開口領域より算出した理論値  $90\%$  と近い値を示した。表面抵抗率は  $20\text{ }\Omega/\square$  を示した。次いで、レーザーリソグラフィを用いて

作製したモールドを用いた R-TNIL とウエットエッチングにより、線幅  $2\text{ }\mu\text{m}$ 、周期  $10\text{ }\mu\text{m}$  の金メッシュを有するシリカ基板を形成した(図 5a)。3 章で報告したサイドエッチング法を組み合わせることで、金線幅は  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  まで細線化できた(図 5b)。レーザーリソグラフィの解像度以下をサイドエッチングで作製できる新しい手法を提案した。線幅  $2$  と  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  金メッシュの可視光透過率はシリカに対して  $46$  と  $69\%$  を示し、細線化とともに開口領域が大きくなり透過率が増大した。表面抵抗率はそれぞれ  $13$  と  $45\text{ }\Omega/\square$  であった。サイドエッチング法を用いることで、面内線幅サイズ、可視光透過率、表面抵抗率を制御できることがわかった。

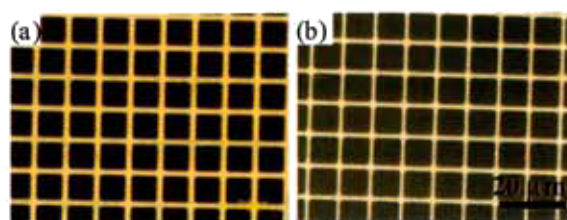


Fig. 5 Optical microscope images of patterned Au thin films with (a)  $2$  and (b)  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  line widths and a  $10\text{ }\mu\text{m}$  pitch.

**[第 6 章 結論]** 本研究では、TNIL により成型された PMMA と PS 薄膜のウエットエッチングおよび電解めっきに対するレジスト機能の違いを明らかにした。PS 薄膜は PMMA と比べ、エッチングや電解析出の抑制性に優れたレジスト材料であることを示した。PS レジストを用いたウエットエッチングと電解めっきにより貴金属パターンの面内と面外サイズの制御性を明らかにできた。例として、網目状貴金属パターンの透明導電膜への応用を示した。

# 論文審査結果の要旨

ナノインプリントリソグラフィは電子・光学素子用途のためのナノ/マイクロサイズ貴金属薄膜構造体を低コスト、高スループットで形成できる技術として注目を集めている。本論文は、レジスト材料となる熱可塑性高分子薄膜の熱ナノインプリントリソグラフィ用レジストとしての機能に着目し、連続生産を志向した湿式系で作製される貴金属薄膜パターンのサイズ信頼性向上について検討した研究の成果をまとめたものであり、全編6章から構成されている。

第1章「緒言」では、本研究の背景と目的について述べている。

第2章「金ナノ粒子インクから形成される金薄膜」では、熱ナノインプリントリソグラフィによる貴金属薄膜の成型に用いるための塗布法による金薄膜の形成について述べられている。アルキルチオールで保護された金ナノ粒子を含有する溶液の表面処理基板上での製膜性について論じられている。貴金属薄膜のナノ構造制御を目的とする基板材料として原子レベルでフラットな金基板を得ることが困難であり、湿式塗布による金薄膜形成と連結した熱ナノインプリントリソグラフィ法の導入について解決すべき課題が示されている。

第3章「ウェットエッチングを含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィにより制御されたサイドエッチング」では、物理的蒸着法で製膜した金薄膜に形成させた光反応性単分子膜の光グラフト反応により、熱可塑性高分子レジスト-金属界面を化学的に結合させた界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィ(R-TNIL)について述べられている。レジスト材料として分子量制御性と熱物性に優れるポリスチレン(PS)とポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)を選定し、金薄膜のウェットエッチングに対するレジスト性能を明らかにしている。レジスト薄膜の酸素ドライエッチング耐性の違いが金薄膜の加工サイズ信頼性に与える影響およびサイドエッチング法によるパターン化された金薄膜の線幅制御性に与える影響を明らかにしている。

第4章「電解めっきを含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィによる貴金属パターンのアスペクト比制御」では、加熱成型されたPS薄膜とPMMA薄膜の電解金めっきにおけるレジスト性能を明らかにし、光反応性単分子膜による光グラフト反応およびレジスト材料の分子量の金電解析出抑制に対する効果が論じられている。PSグラフト層の形成が金の電解析出の制御に重大な役割を示すことが明らかにされ、分子量の違いによるレジスト性能の違いが分子運動性に基づくという示唆をしている。低電流密度での電解析出により線幅に依存しない面外方向である高さ制御が行えることが明示されている。

第5章「界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィにより作製された透明導電膜」では、大面積での金属網目状透明導電膜の作製について論じられている。高速成型性に優れるレーザー描画法で作製したマイクロサイズの線幅を有するモールドを用いて、マイクロサイズの貴金属薄膜の網目状透明導電膜を作製し、さらに第3章で論じたサイドエッチング法を施すことでサブミクロンサイズの網目状透明導電膜が得られることを示している。大面積化に向けた熱ナノインプリントリソグラフィ用蛍光レジストを採用することで加工精度の信頼性向上が行えることが論じられている。Cu-In-Ga-Se(CIGS)型太陽電池の透明電極としての利用が提案され、半導体層との界面での金属元素組成分布や接合状態などが解析され、その適用性に関して議論されている。

第6章「結論」では、本論文の総括が述べられている。

以上、本論文では、R-TNILと湿式系での貴金属薄膜の微細加工において、高分子グラフト層形成ならびに酸素ドライエッチング耐性に優れる熱可塑性高分子の使用により、貴金属薄膜パターンのナノ構造制御が著しく改善されることが示され、大面積での透明導電膜の製造法が具体的に明示されている。本論文は高分子化学及び材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。